

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297943
 (43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl.

H01L 27/10
 H01L 21/28
 H01L 27/108
 H01L 21/8242

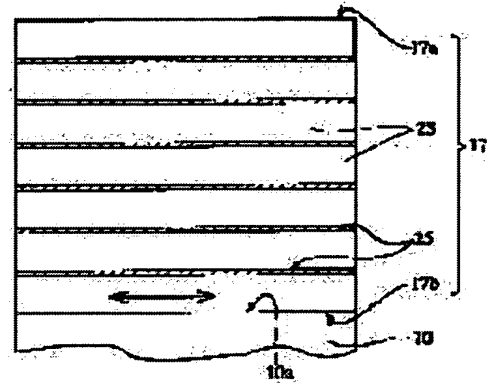
(21)Application number : 10-097239
 (22)Date of filing : 09.04.1998

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD
 (72)Inventor : KOIWA ICHIRO
 KANEHARA TAKAO
 KATO HIROYO
 OKADA YUKIHISA

(54) ELECTRODE FOR FERROELECTRIC SUBSTANCE MEMORY AND FERROELECTRIC SUBSTANCE MEMORY USING IT**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress degradation of ferroelectric substance memory characteristics.

SOLUTION: With a columnar crystal particle 23 of platinum group element provided, the columnar crystal particle is so oriented that its longitudinal direction is parallel to a base material surface 10a where an electrode 17 is provided, provided that the crystal growth direction of the columnar crystal particle is longitudinal direction of the particle. Related to a ferroelectric substance memory electrode, a platinum group element is a kind of element selected among platinum, iridium, ruthenium, and osmium. Related to the ferroelectric substance memory electrode provided as a first electrode between a base material and a ferroelectric substance film, a laminating structure of a platinum layer and a layer of platinum group element except for platinum is provided.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Partial translation of Japanese Unexamined Patent Publication
No.1999-297943**

[0005]

5 [Problems to be solved by the invention]

However, even in an MFMIS-FET, when polarization is repeatedly inverted by applying a voltage to a ferroelectric film, film fatigue occurs.

[0006]

10 For example, a Pt electrode, which is widely used as a first electrode, is an aggregate of Pt columnar crystal grains. A ferroelectric film disposed on the Pt electrode contains lead (Pb). In a conventional first electrode using Pt, the longitudinal direction of the Pt columnar crystal
15 grains is perpendicular to the surface of the substrate on which the electrode is provided. Therefore, many grain boundaries are formed parallel to the longitudinal direction. Because grain boundaries continuously exist from the point where the first electrode contacts the ferroelectric film to
20 the point where the first electrode contacts the substrate, the components constituting the ferroelectric film easily diffuse into the first electrode along the grain boundaries. There are Pt grain boundaries in the Pt electrode, and therefore lead, etc., is diffused in the Pt electrode along
25 the grain boundaries. This causes an oxygen deficiency in the

ferroelectric film and generates space charge. It is assumed that one reason for film fatigue is that the space charge offsets the electrical charge attributable to residual dielectric polarization.

5 [0007]

Therefore, the use of iridium oxide (IrO_2) electrode and like oxide electrodes as a lower electrode (first electrode) is proposed. This is because, since, unlike Pt, the oxide forming the electrode is not a columnar crystal, it is believed that diffusion of constitutional components of ferroelectrics can be prevented.

[0008]

However, considering chemical stability and heat resistance, the use of Pt and like platinum elements for an electrode is preferable.

[0009]

Furthermore, Bi layered compounds are drawing public attention as a ferroelectric film material having fatigue resistance, and various research is being conducted into $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -based materials in particular.

[0010]

However, if a ferroelectric film comprising a Bi layered compound is formed on a Pt electrode, Bi diffuses along the Pt grain boundaries, and there is a risk of Bi reaching the semiconductor located below the Pt electrode. This

changes the properties of the semiconductor so that it cannot be used as a ferroelectrics memory.

[0011]

Therefore, an electrode that can suppress
5 deterioration of ferroelectrics memory properties, and a ferroelectrics memory provided with such an electrode have been long awaited.

[0012]

[Means for solving the problems]

10 The structure of one electrode for a ferroelectrics memory of the present invention is such that the electrode comprises columnar crystal grains of an element of the platinum group, and when the crystal growth direction of the columnar crystal grains is defined as the longitudinal direction of the
15 grains, the columnar crystal grains are oriented in such a manner that their longitudinal direction is parallel to the surface of the substrate on which the electrode is provided.

[0013]

In the structure of the first electrode of the
20 present invention, as described above, the longitudinal direction of the columnar crystal grains is parallel to the surface of the substrate on which the electrode is provided, and therefore the grain boundaries are not formed substantially continuously from the point where the first
25 electrode contacts the ferroelectric film to the point where

the first electrode contacts the substrate. In the electrode structure of the present invention, even if the components constituting the ferroelectric film diffuse from the ferroelectric film into the first electrode during a step of forming a ferroelectric film on the first electrode, the diffusion speed is very slow compared to prior art electrodes, and therefore diffusion of components reaching the first electrode can be suppressed. This prevents the constitutional components of the ferroelectric film from reaching the semiconductor, etc., which comprises the substrate and is located below the first electrode. Accordingly, deterioration of the properties of the ferroelectrics memory can be prevented.

[0014]

It is preferable that the element of the platinum group that forms the first electrode be at least one member selected from the group consisting of platinum, iridium, ruthenium and osmium.

[0015]

Here, it is possible to use platinum, ruthenium, rhodium, palladium, osmium or iridium, which are elements of the platinum group. Among these, platinum, iridium, ruthenium and osmium are widely used as electrode materials.

[0016]

It is preferable that the first electrode be a

layered electrode comprising a platinum layer and a layer of a platinum group element other than platinum.

[0017]

Even though the longitudinal direction of the platinum columnar crystal grains in the platinum layer of platinum electrode that forms the first electrode is perpendicular to the surface of the substrate on which the first electrode is provided, a layer of platinum group element other than platinum is formed on the platinum layer. Therefore, if the layered structure of the first electrode has layers of differing elements, the more kinds of element used, the less the possibility of the grain boundaries being continuous. Therefore, it is difficult for the grain boundaries to continuously exist from the point where the first electrode contacts the ferroelectric film to the point where the first electrode contacts the substrate, and therefore it is possible to prevent the constitutional components of the ferroelectric film from diffusing from the ferroelectric film into the first electrode during the fabrication steps subsequent to forming the first electrode.

[0018]

Furthermore, it is preferable that the platinum group element other than platinum that forms the layered structure of the first electrode be one element selected from the group consisting of iridium, ruthenium, and osmium. These

elements can be used singly for the first electrode. Therefore, to not deteriorate the properties of the electrode, it is preferable to use these elements. It is possible to form a layered structure using two types of layers including a platinum layer and another layer composed of an element selected from the above-mentioned group. It is also possible to obtain a layered structure from, for example, three types of layers, such as a platinum layer, an iridium layer, and a ruthenium layer, or from four or more types of layers.

10 [0019]

It is preferable that the first electrode be formed from a layered structure comprising a platinum layer and a layer of an oxide of a platinum group element other than platinum.

15 [0020]

It is preferable to use one or more oxides of a platinum group element selected from the group consisting of iridium oxide, ruthenium oxide, and osmium oxide. These oxides are conductive and can be used as electrode materials. Furthermore, because these oxides are not columnar crystal grains, if the first electrode is formed as a layered structure comprising a platinum layer and a layer of such an oxide, even if the constitutional components of the ferroelectric film diffuse from the ferroelectric film disposed on the first electrode to the first electrode, the oxide layer serves as

a barrier layer. Therefore, it is possible to prevent the diffusion from progressing beyond the oxide layer. Furthermore, because a platinum layer with chemical stability and heat resistance is one of the constitutional components of the first electrode, it is possible to make the electrode more chemically stable and heat resistive than in the case wherein the first electrode is composed of only an oxide layer. [0021]

It is preferable that the layer in the first electrode that contacts the ferroelectric film be a layer composed of an oxide of a platinum group element. [0022]

The first electrode formed from a layered structure comprising a platinum layer and an oxide layer of a platinum group element other than platinum is arranged so that the top layer thereof is an oxide layer of an element of the platinum group. Because the oxide forming this layer do not have columnar crystal grains, continuous grain boundaries do not exist in the layer. Therefore, it is possible to prevent the diffusion of the constitutional components of the ferroelectric film from the ferroelectric film located on the first electrode into the first electrode at the surface of the first electrode. [0023]

Furthermore, in a ferroelectric memory sequential

comprising a first electrode, a ferroelectric film, and a second electrode on a substrate, by arranging the first electrode so as to have the same structure of the above-described electrode, it is possible to prevent the constitutional components of the ferroelectric film from diffusing from the ferroelectric film into the first electrode during the step of forming the ferroelectric film on the first electrode. Therefore, there is no risk of the constitutional components of the ferroelectric film reaching the substrate located below the first electrode. This makes it possible to prevent device contamination and deterioration of the ferroelectric memory's properties. This improves the reliability of the ferroelectric memory.

[0024]

For example, it is preferable that the first electrode be composed of columnar crystal grains of a platinum group element and the longitudinal direction of the columnar crystal grains be parallel to the surface of the substrate. This makes it possible to reduce the diffusion speed of the constitutional components of the ferroelectric film, because the grain boundaries of the columnar crystal grains which serve as a diffusion channel during the step of forming a ferroelectric film on the first electrode are substantially not continuous from the ferroelectric film to the substrate.

[0025]

The first electrode may have a layered structure comprising a platinum layer and a layer of a platinum group element other than platinum. This prevents the grain boundaries of the columnar crystal grains from becoming continuous, and therefore it is possible to suppress diffusion of the constitutional components of the ferroelectric film.
[0026]

The first electrode may be an electrode having a layered structure comprising a platinum layer and an oxide layer composed of an element of the platinum group other than platinum. Because oxides do not have columnar crystal grains, there are no grain boundaries serving as a diffusion channel in an oxide layer of a platinum group element. Therefore, diffusion of constitutional components from the ferroelectric film can be suppressed.
[0027]

It is preferable that the above-described platinum group element be selected from iridium, ruthenium and osmium.
[0028]

The present invention can be applied to electrode materials, such as lanthanum chromite (LaCrO_3), calcium lanthanum chromite ($\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{CrO}_3$, with $0 < x < 1$), lanthanum cobaltite (LaCoO_3) and strontium lanthanum cobaltite ($\text{Sr}_y\text{La}_{1-y}\text{CoO}_3$, with $0 < y < 1$), which are not elements of the platinum group but are widely used for conductive oxide

electrodes, wherein the grain boundaries are continuously formed perpendicular to the surface of the substrate. When such electrodes are formed as an electrode having a layered structure, it is preferable to form the electrode so as to have
5 a layered structure comprising a conductive oxide layer and a layer of a platinum group element; or alternatively, a layered structure comprising the above-described conductive oxide layer and a layer of an oxide of a platinum group element, such as ruthenium oxide, iridium oxide, etc., which are
10 conductive.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297943

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int. Cl. ⁶

H01L 27/10

21/28

27/108

21/8242

識別記号

451

301

F I

H01L 27/10

21/28

27/10

451

301

651

R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-97239

(22) 出願日

平成10年(1998)4月9日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 小岩 一郎

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72) 発明者 金原 隆雄

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72) 発明者 加藤 博代

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大垣 孝

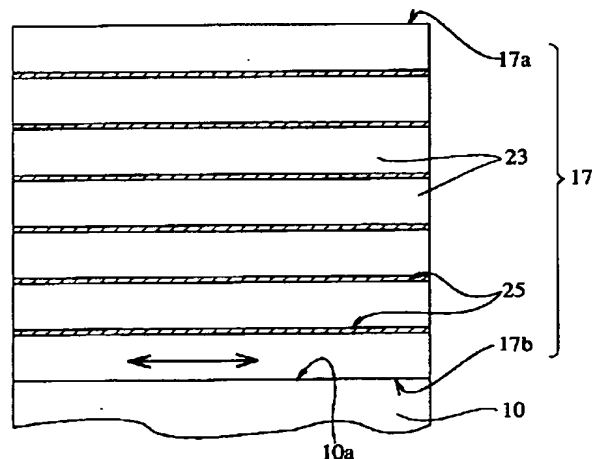
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体メモリ用電極およびこれを用いた強誘電体メモリ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 強誘電体メモリの特性の劣化を抑制すること。

【解決手段】 白金族元素の柱状結晶粒子23で構成されていて、この柱状結晶粒子の結晶成長方向をこの粒子の長さ方向とすると、柱状結晶粒子は、長さ方向が、電極17が設けられている下地表面10aと平行になるように配向されている。また、強誘電体メモリ用電極において、白金族元素を白金、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムの中から選ばれる一種の元素とする。また、下地と強誘電体膜との間に第1電極として設けられた強誘電体メモリ用電極において、白金の層と、白金以外の白金族元素の層との積層構造を具えている。



- 10 : 下地
 10a : 下地表面
 17 : 強誘電体メモリ用電極 (第1電極)
 17a : 強誘電体膜と接する側
 17b : 下地と接する側
 23 : 白金の柱状結晶粒子
 25 : 粒界

強誘電体メモリ用電極の構造断面図

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下地と強誘電体膜との間に第 1 電極として設けられた強誘電体メモリ用電極において、白金族元素の柱状結晶粒子で構成されており、および該柱状結晶粒子の結晶成長方向を長さ方向とすると、前記柱状結晶粒子は、前記長さ方向が、前記下地の表面と平行になるように配向されていることを特徴とする強誘電体メモリ用電極。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の強誘電体メモリ用電極において、

前記白金族元素を白金、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムの中から選ばれる一種類の元素とすることを特徴とする強誘電体メモリ用電極。

【請求項 3】 下地と強誘電体膜との間に第 1 電極として設けられた強誘電体メモリ用電極において、白金の層と、白金以外の白金族元素の層との積層構造を具備していることを特徴とする強誘電体メモリ用電極。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の強誘電体メモリ用電極において、

前記白金以外の白金族元素を、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムの中から選ばれる一種類の元素とすることを特徴とする強誘電体メモリ用電極。

【請求項 5】 下地と強誘電体膜との間に第 1 電極として設けられた強誘電体メモリ用電極において、白金の層と、白金以外の白金族元素の酸化物の層との積層構造を具備していることを特徴とする強誘電体メモリ用電極。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の強誘電体メモリ用電極において、

前記白金族元素の酸化物を、酸化イリジウム、酸化ルテニウムおよび酸化オスミウムの中から選ばれる一種類の酸化物とすることを特徴とする強誘電体メモリ用電極。

【請求項 7】 請求項 5 に記載の強誘電体メモリ用電極において、

該電極の、前記強誘電体膜と接する層は、前記白金族元素の酸化物の層であることを特徴とする強誘電体メモリ用電極。

【請求項 8】 下地上に第 1 電極、強誘電体膜および第 2 電極とを順次に具えた強誘電体メモリにおいて、

前記第 1 電極が、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の強誘電体メモリ用電極であることを特徴とする強誘電体メモリ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 この発明は、強誘電体メモリ用の電極および強誘電体メモリに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 近年、半導体メモリの高密度化が進められており、最近では文献（セラミックス，Vol. 30（1995），No. 6，pp 499 - 507）に示さ

れているように強誘電体薄膜を用いるものが注目を集めている。例えば、このような半導体メモリとして、従来、MFS（Metal-Ferroelectric-Semiconductor）構造のFET（電界効果トランジスタ）素子を用いるものがある。この素子は、通常のFETのチャネル領域に、絶縁膜としての強誘電体薄膜およびゲート電極としての上部電極を順次に積層した構造である。この素子を用いたメモリセルは、ゲート電極および半導体基板間、すなわち強誘電体薄膜に電圧を印加することにより、強誘電体薄膜の分極を反転させる。その分極により、トランジスタのチャネル領域に電子または正孔を誘起させてトランジスタのしきい値電圧を変える。このときのドレイン電流値の大きさにより記憶されている情報が識別される。このメモリセルの特徴は、セルサイズを1トランジスタ1キャパシタ（1Tr1Cap）よりも小さくできること、および情報を読み出すときに書き込んだ情報を破壊せずに読み出せることである。

【 0 0 0 3 】 かしながら、このMFS-FETを製造するにあたり、半導体であるSi上に特性の良い強誘電体を成膜するのは、格子定数のミスマッチや熱膨張係数の整合性を考慮すると非常に困難である。また、酸化物強誘電体をSi上に直接成膜しようとする、強誘電体とSiとの界面にSiO₂等の不要な膜が形成されてしまう。このような膜が形成されると、FETの動作電圧を増大させるだけでなく、強誘電体膜の分極履歴特性を劣化させてしまうおそれがある。

【 0 0 0 4 】 そこで、下から順に半導体基板、ゲート酸化膜、第1電極としてのフローティングゲート（下部電極）、強誘電体、および第2電極としてのコントロールゲート（上部電極）が積層された構造のMFMI S-FET（Metal-Ferroelectric-Metal-Insulator-Semiconductor）が開発されている。このFETにおいては、強誘電体を成膜する下地材料に、強誘電体が成長しやすい白金（Pt）などの金属電極を選ぶことができる。さらに、強誘電体層より下の層構造は、従来のFETの構造および構成材料をそのまま使用することができる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】 かしながら、MFMI S-FETにおいても、強誘電体薄膜への電圧印加を繰り返して分極反転させると、これに伴い、膜疲労（fatigue）が生じる。

【 0 0 0 6 】 例えば、第1電極として通常用いられているPt電極は、Ptの柱状結晶粒子の集合体である。また、このPt電極上に設けられた強誘電体薄膜内には鉛（Pb）が含有されている。特に従来のPtを用いた第1電極では、Ptの柱状結晶粒子の長さ方向は、この電極を設ける下地の表面と垂直であった。そのため、粒界はこの長さ方向に平行に多く形成されていた。よって、第1電極の強誘電体薄膜に接している側から下地に接している側まで、粒界が連続的に存在していたために、強

10

20

30

40

50

誘電体薄膜の構成成分が粒界に沿って第 1 電極中へ拡散しやすかった。このため、Pt 電極中には、Pt 粒子の粒界があり、この粒界に沿って、鉛などが拡散している。これに起因して強誘電体薄膜に酸素欠損が生じて空間電荷が発生する。この空間電荷によって残留分極による電荷を打ち消してしまうことが膜疲労の原因の一つと考えられている。

【0007】そこで、下部電極（第 1 電極）として、例えば酸化イリジウム（ IrO_2 ）電極等の酸化物電極を用いることが提案されている。その理由は、電極を構成する酸化物は Pt のように柱状の結晶ではないので、強誘電体の構成成分の拡散を防止することができると考えられるからである。

【0008】しかしながら、化学的安定性および耐熱性を考慮すると、電極に Pt 等の白金族元素を用いるのが好ましい。

【0009】また、耐疲労性を有する強誘電体薄膜の材料として Bi 層状化合物が注目され、特に $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_{10}$ 系の物質群については活発な研究が行われている。

【0010】しかしながら、Pt 電極上にこの Bi 層状化合物からなる強誘電体薄膜を形成すると、Pt の粒界に沿って Bi が拡散して、この Bi が Pt 電極の下に位置する半導体の領域にまで達するおそれがある。これにより、半導体の特性が変化して強誘電体メモリとして使用できなくなるという問題が生じる。

【0011】よって、強誘電体メモリの特性の劣化を抑制することのできる電極およびこの電極を具えた強誘電体メモリの出現が望まれていた。

【0012】

【課題を解決するための手段】このため、この発明の強誘電体メモリ用電極の構造によれば、白金族元素の柱状結晶粒子で構成されていて、この柱状結晶粒子の結晶成長方向をこの粒子の長さ方向とすると、柱状結晶粒子は、その長さ方向が、電極が設けられている下地の表面と平行になるように配向されている。

【0013】この発明の第 1 電極の構造では、上述したように、柱状結晶粒子の長さ方向が、電極を設ける下地の表面と平行となるようにしてあるため、粒界は第 1 電極の強誘電体膜と接している側から下地と接している側まで連続的に実質的に形成されていない。また、この発明の電極構造によれば、第 1 電極の上側に強誘電体膜等を形成する工程中に、強誘電体膜から、この膜の構成成分が第 1 電極中へ拡散しても、その拡散速度は従来よりも格段に遅いので、第 1 電極中に達する強誘電体膜の構成成分の拡散を抑制することができる。これにより、第 1 電極の下に位置する下地を構成する、例えば半導体の領域にまで、強誘電体膜の構成成分が達するのを抑制するので、強誘電体メモリの特性の劣化を抑制することができる。

【0014】また、好ましくは、第 1 電極を構成する白金族元素を、白金、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムの中から選ばれる一種類の元素とするのがよい。

【0015】ここでは、白金族元素である白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウムおよびイリジウムを用いることが可能である。その中でも、白金、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムは、電極材料として一般的によく用いられている。

【0016】また、第 1 電極は、白金の層と、白金以外の白金族元素の層との積層構造の電極であるのが好ましい。

【0017】第 1 電極を構成する白金電極の層の、白金の柱状結晶粒子の長さ方向が第 1 電極を設ける下地の表面に対して垂直となっても、この白金の層の上には白金以外の白金族元素の層が形成されている。よって、この第 1 電極の層構造を、異なる元素の積層構造とすれば、異なる元素の層が多層となるほど粒界が連続する可能性が小さくなる。従って、第 1 電極の強誘電体膜と接している側から下地と接している側までの間に、連続した粒界が存在しにくくなり、このため、第 1 電極の形成後の製造工程中に、強誘電体膜から第 1 電極中への強誘電体膜の構成成分の拡散を抑制することができる。

【0018】また、好ましくは、第 1 電極の積層構造を構成する白金以外の白金族元素を、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムの中から選ばれる一種類の元素とするのがよい。これらの元素は、単独でも第 1 電極として用いることができる。このため、電極としての特性を劣化させないようにするには、これらの元素を用いるのがよい。また、この積層構造は、白金の層と、これらの元素の中から選ばれる一種類の元素の層との 2 種類の層で構成できることはもとより、例えば白金の層とイリジウムの層とルテニウムの層との 3 種類の層または 4 種類以上の層で以て構成してもよい。

【0019】また、第 1 電極として好ましくは、白金の層と、白金以外の白金族元素の酸化物の層との積層構造の電極としてもよい。

【0020】白金族元素の酸化物として、例えば酸化イリジウム、酸化ルテニウムおよび酸化オスミウムのいずれか一種または二種以上を組み合わせた酸化物を用いるのがよい。これらの酸化物は導電性酸化物であり、電極材料として用いられている物質である。また、これらの酸化物は柱状結晶粒子ではないため、第 1 電極を白金の層とこれら酸化物の層との積層構造とすれば、この第 1 電極上に設けられる強誘電体膜から強誘電体膜構成成分が第 1 電極へ拡散しても、酸化物の層が拡散に対するバリア層となる。これにより、この酸化物の層より先へ拡散が進むのを抑制することができる。さらに、化学的安定性に優れ、耐熱性を有する白金の層もこの第 1 電極の構成要素の一つであるために、酸化物の層のみで第 1 電極を構成するよりも、化学的安定性および耐熱性には優

れた電極とすることができる。

【0021】また、好ましくは、第1電極の、強誘電体膜と接する層は、白金族元素の酸化物の層であるのがよい。

【0022】白金の層と白金以外の白金族の酸化物の層との積層構造である第1電極の、最上層を白金族元素の酸化物の層とする。この層を構成する酸化物は柱状結晶粒子ではないため、連続する粒界はない。よって、第1電極上に設けられる強誘電体膜から第1電極中への強誘電体膜の構成成分の拡散を、第1電極の表面で阻止することができる。

【0023】また、下地上に第1電極と、強誘電体膜と、第2電極とを順次に具えた構造の強誘電体メモリの場合には、この第1電極を上述したような電極とすれば、この第1電極上へ強誘電体膜を形成する工程中に、強誘電体膜から強誘電体膜の構成成分がこの第1電極中に拡散するのを抑制することができる。従って、第1電極の下側の下地に強誘電体膜の構成成分が達するおそれなくなり、デバイスの汚染、従って強誘電体メモリの特性の劣化を回避することができる。これにより、強誘電体メモリの信頼性を向上することができる。

【0024】例えば、第1電極を白金族元素の柱状結晶粒子で以て構成してあり、しかも、この柱状結晶粒子の長さ方向を下地表面と平行にしてあるのがよい。これにより、第1電極上への強誘電体膜の形成時に拡散経路となる柱状結晶粒子の粒界は、実質的に、強誘電体膜側から下地側へ連続した粒界とはならないために、強誘電体膜を構成する成分の拡散の速度を遅くすることができる。

【0025】また、第1電極は、白金の層と、白金以外の白金族元素の層との積層構造の電極であってもよい。これにより、柱状結晶粒子の粒界は連続することはないため強誘電体膜からの成分の拡散を抑制できる。

【0026】また、この第1電極は、白金の層と、白金以外の白金族元素の酸化物の層との積層構造の電極であってもよい。白金族元素の酸化物の層では、酸化物は柱状結晶粒子とはならないために、拡散経路となる粒界がなくなる。したがって、強誘電体膜からの成分の拡散をより抑えることができる。

【0027】また、上述した白金族元素は、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムの中から選ばれるものとするのがよい。

【0028】また、この発明は、白金族元素ではないが、導電性酸化物電極として一般的に用いられているランタンクロマイト (LaCrO_3)、カルシウムランタンクロマイト ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{CrO}_3$ 、ただし $0 < x < 1$)、ランタンコバルタイト (LaCoO_3) およびストロンチウムランタンコバルタイト ($\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{CoO}_3$ 、ただし $0 < y < 1$) 等の、粒界が下地表面に対して垂直に連続して形成されるような電極材料にも適

用可能である。これらの電極を積層構造の電極にする場合には、上記の導電性酸化物の層と白金族元素の層との積層構造か、若しくは酸化ルテニウムや酸化イリジウム等の導電性を有する、白金族元素の酸化物の層と上記の導電性酸化物の層との積層構造とするのが好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、図を参照してこの発明の実施の形態につき説明する。なお、各図は発明を理解できる程度に概略的に示してあるにすぎず、したがって発明を図示例に限定するものではない。

【0030】また、この実施の形態で用いられる材料や数値的条件は、この発明の範囲内の一例に過ぎず、よって、発明がこれらの条件にのみ限定されるものではない。

【0031】＜第1の実施の形態＞この発明の第1の実施の形態として、下地上にこの発明の強誘電体メモリ用電極が設けられている強誘電体メモリのサンプルにつき、図1および図2を参照して説明する。図1はこの発明の強誘電体メモリ用電極の構造説明図である。また、図2は、以下に説明する第1～第3の実施の形態の説明に供する強誘電体メモリのサンプルの構成を説明する断面の切り口の図である。

【0032】まず、サンプルを形成する。このサンプルの下地10は、半導体基板を含む下地とする。そして、この下地10は電極と密着性および耐熱性に優れた下地とする。ここでは、一構成例として、シリコン基板11上にポリシリコン層13およびTiNバリア層15を、順次積層する。この3層（シリコン基板11、ポリシリコン層13およびTiNバリア層15）を下地10として用いる（図2参照。）。

【0033】次に、この下地10上に強誘電体メモリ用電極17である第1電極を設ける。

【0034】この電極17は、白金族元素の柱状結晶粒子で構成されている。そして、この柱状結晶粒子の結晶成長方向を当該粒子の長さ方向とする。

【0035】この実施の形態では、白金の柱状結晶粒子23の長さ方向（図1の双頭矢印で示してある）が下地10の表面と平行になるようにこの柱状結晶粒子23が配向されている。この構成例では第1電極17として、ORICON (TONG YANG Central labs社製) の商品名で市販されている白金膜を用いる（図1参照。）。

【0036】この白金膜17はTiNバリア層15上に1500Åの厚さにスパッタリングによって形成されている。

【0037】次に、この電極17上に強誘電体膜19を形成する。

【0038】この実施の形態では、例えば、上記の電極17上に、 SrBi 、 Ta 、 O 、膜を形成する。

【0039】この後、 SrBi 、 Ta 、 O 、膜上に第2電極として白金電極を形成して強誘電体メモリの主要の

構造体を得る(図2)。

【0040】この結果、第1電極17においては、白金の柱状結晶粒子の長さ方向(結晶成長方向:図1の双頭矢印で示す。)が下地の表面10aと平行になっている(図1参照。)。このため、粒界25は下地表面10aと平行に連続するようになり、下地表面10aと垂直の方向、すなわち第1電極17の強誘電体膜と接する側17aから下地と接する側17bへ向かう方向には、粒界25が連続して形成されなくなる。このため、粒界25が実質的に強誘電体膜の構成成分の拡散経路とはならないので、強誘電体膜19から第1電極17への強誘電体膜の構成成分の拡散を抑制することができる。よって、この強誘電体膜の構成成分の拡散に起因する、強誘電体膜19の膜疲労を低減することができる。さらに、第1電極17の下地10にまで、強誘電体膜の構成成分が達することはなくなるために、強誘電体メモリの特性の劣化を防ぐことができる。また、化学的に安定で、かつ耐熱性にも優れた白金電極を、その特性を保持したまま強誘電体メモリの第1電極として用いることができる。

【0041】また、強誘電体膜19としては、この実施の形態で用いたSrBi₂Ta₂O₇膜に限らず、他のBi層状化合物の膜や、チタン酸ジルコン酸鉛膜を用いてもよい。また、第1電極は、イリジウムやルテニウム等、白金以外の白金族元素であってもよい。

【0042】また、下地10は、この実施の形態の構成例に限られるものではなく、半導体基板を含む下地であれば、下地上に設ける電極にこの発明を適用することにより、下地への強誘電体膜の構成成分の拡散を抑制することができる。よってこの下地を用いた強誘電体メモリの特性の劣化を防ぐことができる。

【0043】<第2の実施の形態>第2の実施の形態のサンプルにつき、図2および図3を参照して説明する。図3は、この実施の形態の強誘電体メモリ用電極(第1電極)の構造を説明する概略図である。このサンプルは、下地上に強誘電体メモリ用電極である第1電極と、強誘電体膜と、第2電極とがこの順に設けられていて、これらは第1の実施の形態とほとんど同様にして製造される。

【0044】以下、第1の実施の形態と相違する点につき説明し、第1の実施の形態と同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0045】まず、第1の実施の形態と同様にして、シリコン基板11上にポリシリコン層13およびTiNバリア層15を順次積層して下地10を形成する(図2)。

【0046】次に、白金ターゲットと、酸素を10容量%含むArガスをスパッタガスとして用いてスパッタリングを行って、TiNバリア層15上に第1白金層31を500Åの厚さに形成する(図3参照。)。続いて、

この第1白金層31上に第1イリジウム層33をスパッタリングによって500Åの厚さに形成する。イリジウム層を形成するときにはスパッタリングのターゲットとして、イリジウムターゲットを用いる。同様に、第1イリジウム層33上に第2白金層35、第2白金層35上に第2イリジウム層37、第2イリジウム層37上に第3白金層39、第3白金層39上に第3イリジウム層41を順次に積層させる。この実施の形態では、白金層とイリジウム層が3層ずつ積層された、3000Åの厚さの6層構造の第1電極17が形成される(図3参照。)

【0047】その後、第1電極17上に強誘電体膜19である、SrBi₂Ta₂O₇膜を形成し、このSrBi₂Ta₂O₇膜19上に白金の第2電極21を形成して強誘電体メモリの主要な構造体を得る(図2)。

【0048】この結果、第1電極17は、白金の層と白金族元素であるイリジウムの層との積層構造となっている。これにより、一層目の白金の層(第1白金層31)において、白金の粒界が下地表面に対して垂直に形成されていても、二層目のイリジウムの層(第1イリジウム層33)で、一層目の白金の粒界とはイリジウムの粒界が連続しないので、この第1電極17の強誘電体膜側の層である第3イリジウム層41から下地側の層である第1白金層31まで連続した粒界は形成されない。よって、第1電極の形成後の製造工程中に、強誘電体膜19から、この膜19を構成する成分が第1電極17中に拡散するのを抑制することができる。従って、下地10への強誘電体膜19の構成成分の拡散も抑制されているために、強誘電体メモリとしての特性の劣化を防ぐことができる。さらに、この実施の形態の強誘電体膜19として例えばチタン酸ジルコン酸鉛膜等を用いる場合には、チタン酸ジルコン酸鉛膜の構成成分の第1電極17への拡散が抑制されるために、この拡散に起因する強誘電体膜(チタン酸ジルコン酸鉛膜)の膜疲労を低減することができる。

【0049】また、第1電極17の白金の層は、第1の実施の形態で用いた柱状結晶粒子の長さ方向が下地表面と平行になるように配向させてある白金層としてもよい。このようにすれば、より、強誘電体膜からの膜構成成分の拡散を抑制することができる。

【0050】また、強誘電体膜19としては、他のBi層状化合物の膜やチタン酸ジルコン酸鉛膜を用いてもよい。また、第1電極を構成する白金以外の白金族元素の層として、ルテニウム、オスミウムをイリジウムの代わりに用いても、イリジウムを用いたこの実施の形態と同様の効果が得られる。

【0051】また、下地10は、この実施の形態の構成例に限られるものではなく、半導体基板を含む下地であれば、下地上に設ける電極にこの発明を適用することにより、下地への強誘電体膜の構成成分の拡散を抑制する

ことができる。よってこの下地を用いた強誘電体メモリの特性の劣化を防ぐことができる。

【0052】＜第3の実施の形態＞第3の実施の形態として、下地上に第1電極、強誘電体膜および第2電極をこの順に具えた強誘電体メモリのサンプルであって、第1電極が、白金の層と白金以外の白金族元素の酸化物の層との積層構造である例につき、図2および図4を参照して説明する。図4は、この実施の形態の強誘電体メモリ用電極（第1電極）の構造の説明に供する概略図である。

【0053】この強誘電体メモリは、第2の実施の形態と同様に形成する。

【0054】以下、第1および第2の実施の形態と相違する点につき説明し、同様の点に関してはその詳細な説明を省略する。

【0055】まず、この実施の形態の強誘電体メモリのサンプルは、以下のようにして形成する。

【0056】まず、第1の実施の形態と同様にシリコン基板11上にポリシリコン層13およびTiNバリア層15を順次積層して下地10を形成する（図2）。その後、第2の実施の形態と同様に、この下地10上にスパッタリングによって、第1白金層43を500Åの厚さに形成する（図4）。続いて、この第1白金層43上にスパッタリングを行って第1酸化イリジウム層45を形成する。同様に、第1酸化イリジウム層45上に第2白金層47、第2白金層47上に第2酸化イリジウム層49、第2酸化イリジウム層49上に第3白金層51、第3白金層51上に第3酸化イリジウム層53を順次形成する。これにより、この実施の形態では、白金層と酸化イリジウム層とが3層ずつ積層された、3000Åの厚さの6層構造の第1電極17が形成される（図4参照。）。

【0057】その後、第1電極17上に強誘電体膜19である、SrBi、Ta、O、膜を形成し、このSrBi、Ta、O、膜19上に白金の第2電極21を形成して強誘電体メモリの主要の構造体を得る（図2）。

【0058】この結果、第1電極17は、白金の層と白金族元素の酸化物である酸化イリジウムの層との積層構造となっている。これにより、一層目の白金層（第1白金層43）において、白金の粒界が下地表面に垂直に形成されていても、二層目の酸化イリジウムの層（第1酸化イリジウム層45）では酸化イリジウムが柱状結晶粒子とはならないので、一層目の白金の粒界と連続した粒界は形成されない。よって、この第1電極17の強誘電体膜側の層である第3酸化イリジウム層53から下地側の層である第1白金層43まで連続した粒界は形成されない。このため、第1電極形成後の製造工程中に、強誘電体膜19からこの膜19を構成する成分が、第1電極17中に拡散するのを抑制することができる。従って、下地10への強誘電体膜19の構成成分の拡散も抑制さ

れているために、強誘電体メモリとしての特性の劣化を防ぐことができる。さらに、この実施の形態の強誘電体膜19として例えばチタン酸ジルコン酸鉛膜等を用いる場合には、チタン酸ジルコン酸鉛膜の構成成分の第1電極17への拡散が抑制されるために、この拡散に起因する強誘電体膜（チタン酸ジルコン酸鉛膜）19の膜疲労を低減することができる。

【0059】また、この実施の形態では、第1電極17の強誘電体膜側の層は、第3酸化イリジウム層53としてある。この酸化イリジウムは柱状結晶粒子ではないために、強誘電体膜19の構成成分の拡散に対するバリア層となる。よって、第1電極17の強誘電体膜側の表面で拡散を阻止することができる。

【0060】また、第1電極17の白金の層は、第1の実施の形態で用いた柱状結晶粒子の長さ方向が下地表面と平行になるように配向させてある白金層としてもよい。このようにすれば、より、強誘電体膜からの膜構成成分の拡散を抑制することができる。

【0061】また、強誘電体膜19としては、他のBi層状化合物の膜やチタン酸ジルコン酸鉛膜を用いてもよい。また、第1電極を構成する白金以外の白金族元素の酸化物の層として、酸化ルテニウム層、酸化オスミウム層を酸化イリジウム層の代わりに用いても、酸化イリジウム層を用いたこの実施の形態と同様の効果が得られる。

【0062】また、下地10は、この実施の形態の構成例に限られるものではなく、半導体基板を含む下地であれば、下地上に設ける電極にこの発明を適用することにより、下地への強誘電体膜の構成成分の拡散を抑制することができる。よってこの下地を用いた強誘電体メモリの特性の劣化を防ぐことができる。

【0063】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この発明の強誘電体メモリおよび強誘電体メモリ用電極の構造によれば、その電極構造が白金族元素の柱状結晶粒子で構成されていて、この柱状結晶粒子の結晶成長方向をこの粒子の長さ方向とすると、柱状結晶粒子は、その長さ方向が、電極が設けられている下地の表面と平行になるように配向されている。

【0064】このため、白金の粒界は第1電極の強誘電体膜と接している側から下地と接している側まで実質的に連続的に形成されていない。

【0065】また、この発明の電極構造によれば、第1電極の上側に強誘電体膜その他を形成する工程中に、強誘電体膜から、この膜の構成成分が下部電極中へ拡散しても、その拡散速度は従来よりも格段に遅いので、第1電極中に達する強誘電体膜の構成成分の拡散を抑制することができる。これにより、第1電極の下に位置する下地を構成する、例えば半導体の領域にまで、強誘電体膜の構成成分が達するのを抑制できるために、強誘電体メ

モリの特性の劣化を抑制することができる。

【0066】また、この発明の他の電極構造によれば、白金の層と白金以外の白金族元素の層との積層構造、若しくは白金の層と白金以外の白金族元素の酸化物の層との積層構造を有している。

【0067】このような構造の電極を下地と強誘電体膜との間の第1電極として用いれば、第1電極の強誘電体膜と接している側から下地と接している側までの間に連続した粒界は実質的に存在しない。このため、第1電極の形成後の製造工程中に、強誘電体膜から第1電極中へ 10 の強誘電体膜の構成成分の拡散を抑制することができ、これは強誘電体メモリの信頼性の向上につながる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態の強誘電体メモリ用電極の構造の説明に供する概略図である。

【図2】第1～第3の実施の形態のサンプルの概略的な構成断面の切り口の図である。

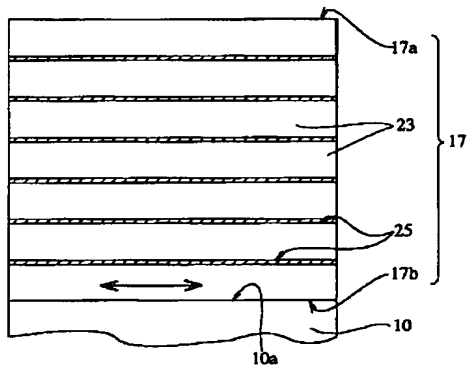
【図3】第2の実施の形態の第1電極の構造の説明に供する概略図である。

【図4】第3の実施の形態の第1電極の構造の説明に供 20 する概略図である。

【符号の説明】

- 10 : 下地
 10a : 下地表面
 11 : シリコン基板
 13 : ポリシリコン層
 15 : TiNバリア層
 17 : 強誘電体メモリ用電極 (第1電極)
 17a : 強誘電体膜と接する側
 17b : 下地と接する側
 19 : 強誘電体膜
 21 : 第2電極
 23 : 白金の柱状結晶粒子
 25 : 粒界
 31, 43 : 第1白金層
 33 : 第1イリジウム層
 35, 47 : 第2白金層
 37 : 第2イリジウム層
 39, 51 : 第3白金層
 41 : 第3イリジウム層
 45 : 第1酸化イリジウム層
 49 : 第2酸化イリジウム層
 53 : 第3酸化イリジウム層

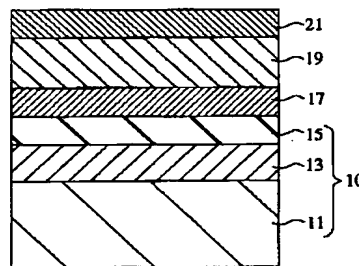
【図1】



- 10 : 下地
 10a : 下地表面
 17 : 強誘電体メモリ用電極 (第1電極)
 17a : 強誘電体膜と接する側
 17b : 下地と接する側
 23 : 白金の柱状結晶粒子
 25 : 粒界

強誘電体メモリ用電極の構造断面図

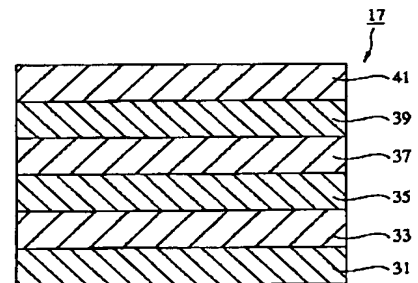
【図2】



- 11 : シリコン基板
 13 : ポリシリコン層
 15 : TiNバリア層
 19 : 強誘電体膜
 21 : 第2電極

実施の形態のサンプルの構成断面図

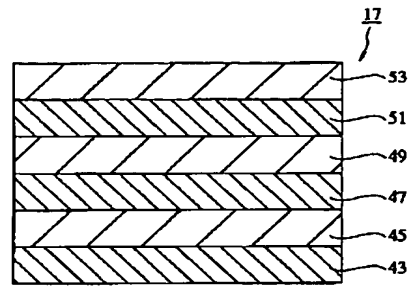
【図3】



- 31 : 第1白金層
 33 : 第1イリジウム層
 35 : 第2白金層
 37 : 第2イリジウム層
 39 : 第3白金層
 41 : 第3イリジウム層

第2の実施の形態の第1電極の構造図

【図 4】



43: 第 1 白金層	45: 第 1 酸化イリジウム層
47: 第 2 白金層	49: 第 2 酸化イリジウム層
51: 第 3 白金層	53: 第 3 酸化イリジウム層

第 3 の実施の形態の第 1 電極の構造図

フロントページの続き

(72) 発明者 岡田 幸久
東京都港区虎ノ門 1 丁目 7 番 12 号 沖電気
工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.